

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

② 公開特許公報(A) 平4-13749

⑧ Int. Cl. 5
C 08 L 55/02
C 08 K 3/22
C 08 L 67/02
71/10

識別記号		序内整理番号
L M F		7142-4 J
L M B		7167-4 J
L N Z	B	8933-4 J
L P B	A	8933-4 J
L Q K		9167-4 J

④公開 平成4年(1992)1月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁)

⑤発明の名称 難燃性樹脂組成物

◎特 願 平2-116501

②出願 平2(1990)5月2日

⑦発明者 中井文雄 滋賀県栗太郡栗東町蜂屋363

⑦発明者 松崎秀隆 大阪府摂津市千里丘東5丁目14番の1

②発明者 近藤 一郎 兵庫県尼崎市塚口町4丁目27番の2

出 願人 住友ノーガタツク株式 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

卷之二

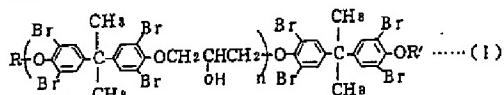
明 翹 言

1. 整理の方法

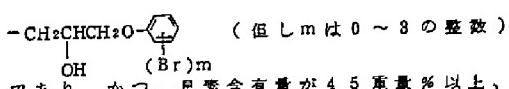
離核性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

ゴム強化ステレン系樹脂(A)80~10重量%、飽和ポリエステル樹脂(B)10~85重量%、次式(I)で表わされる高分子量ハロゲン化合物(C)5~³5重量%およびアンチモン化合物(D)0~10重量%からなる熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物。



(式中 R₁ は平均重合度で 4 ~ 10 の整数、 R₂ および R₃ はそれぞれ独立に水素、メチル基、エボキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フッ化アルキル基または



エポキシ当量が 10000 グラム / モル以上である。)

3. 発明の詳説を説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ゴム強化熱可塑性樹脂、飽和ポリエステル樹脂ならびに特定構造のハロゲン化合物からなる熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

A B S樹脂やA E S樹脂に代表されるゴム強化ステレン系樹脂と飽和ポリエチル樹脂とからなる樹脂組成物は、耐薬品性改良ゴム強化ステレン系樹脂又は耐衝撃性改良飽和ポリエチル樹脂として期待されている。しかしながら、かかる樹脂組成物は可燃性材料であるため、難燃性、例えば米国アンダーライターズ・ラボラトリーズ(UL)規格94に基づく自己消火性(V-0、V-1、V-2クラス)を必要とする電気・電子機器への使用にあたっては制約を受けている。

難燃化方法としては、すでにテトラブロモビスフェノールA(TBA)、デカブロモジフェニルエーテル(DBDE)、臭素化ポリカーボネートオリゴマーなどのハロゲン化合物又はそれらとアンチモン化合物との組み合わせが知られているが、これらの化合物を配合することにより、難燃化を図ることができるものの、樹脂組成物の特長である耐熱性、耐衝撃性、加工性が著しく低下するといった問題がある。

又、パーソナルコンピューターやファクシミリなど窓際で使用される機器用材料においては耐光性も要求されている。

(問題点を解決するための手段)

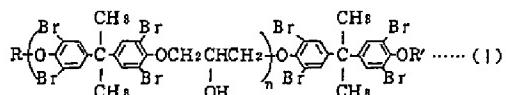
本発明者は、かかる問題点に鑑み鋭意検討を行った結果、特定構造のハロゲン化合物を用いることにより、樹脂組成物の特長である優れた耐熱性、耐衝撃性及び加工性を維持することなく、熱安定性及び耐光性を著しく改善してなる難燃性組成物を見出し、本発明に到達したものである。

詳細に説明する。

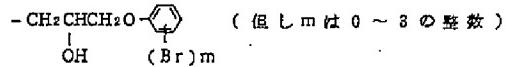
本発明におけるゴム強化ステレン系樹脂(A)とは、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られるグラフト共重合体または該グラフト共重合体と、芳香族ビニル系化合物および必要に応じて共重合可能な他のビニル系化合物を重合して得られる芳香族ビニル系重合体との混合物である。

ゴム強化ステレン系樹脂(A)を構成するゴム状重合体としては、ポリブタジエン、ブタジエン-ステレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のジエン系ゴム状重合体およびエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブロピレン-非共役ジエン共重合体、アクリル系ゴム状重合体、塩素化ポリエチレン等の非ジエン系ゴム状重合体が例示され、1種又は2種以上使用することができる。これらのゴム状重合体は乳化重合、溶液重合、塊状重合、懸滴重合等により製造される。

すなわち、本発明は、ゴム強化ステレン系樹脂(A)80~10%、飽和ポリエチレン樹脂(B)10~85重量%、次式(I)で表わされる高分子量ハロゲン化合物(C)5~35重量%およびアンチモン化合物(D)0~10重量%からなる熱安定性に優れた難燃性樹脂組成物を提供するものである。



(式中nは平均重合度で4~30の整数、RおよびR'はそれぞれ独立に水素、メチル基、エポキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基または



であり、かつ、臭素含有量が45重量%以上、エポキシ当量が10000ダラム/モル以上である。)

本発明の難燃性樹脂組成物について、以下に

なお、乳化重合により製造する場合におけるゴム状重合体の粒子径およびゲル含有率については特に制限はないが、平均粒子径0.1~1μmおよびゲル含有率0~95%であることが好ましい。

芳香族ビニル系化合物としては、ステレン、α-メチルステレン、β-メチルステレン、m-メチルステレン、p-メチルステレン、t-ブチルステレン、α-メチルビニルトルエン、ジメチルステレン、クロルステレン、ジクロルステレン、プロムステレン、ジプロムステレン等が例示され、1種又は2種以上用いることができる。特にステレン、α-メチルステレンが好ましい。

芳香族ビニル系化合物と共に重合可能な他のビニル系化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル系化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタク

リレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系化合物が例示され各々1種又は2種以上用いることができる。特にアクリロニトリル、メチルメタクリレートおよびN-フェニルマレイミドが好ましい。

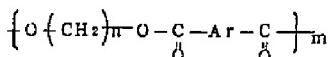
グラフト重合方法としては、公知の乳化重合、懸滴重合、塊状重合、溶液重合またはこれらを組み合わせた方法が用いられる。

グラフト共重合体と混合して用いられる芳香族ビニル系重合体を構成する芳香族ビニル系化合物および共重合可能な他のビニル系化合物としては、各々グラフト共重合体に用いられるものと同一の群から任意の1種又は2種以上を選択して用いることができる。また、該重合体の重合方法としては、公知の乳化重合、懸滴重合、溶液重合、塊状重合またはこれらを組み合わせ

な方法が用いられる。

ゴム強化ステレン系樹脂（A）におけるゴム状重合体と化合物との構成比には制限はないが、好ましくはゴム状重合体5～80重量%、化合物95～20重量%である。またかかる化合物における芳香族ビニル系化合物と他のビニル系化合物との構成比にも特に制限はないが、芳香族ビニル系化合物10～100重量%、特に80～70重量%、他のビニル系化合物90～0重量%、特に70～30重量%が好ましい。

又、本発明の難燃性樹脂組成物を構成する酚和ポリエスチル樹脂(B)とは、次の一般式で示される樹脂である。



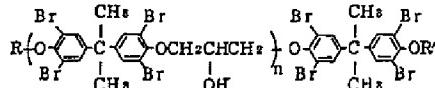
(但し α 及び m は整数、又 A' は芳香族基)

一般にはテレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1.5(又は2.5又は2.6)-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸とエチレンジリコール、プロピレンジリコール、

ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、
 1.4-シクロヘキサンジオール等のジオール
 との重縮合反応、または、上述の芳香族ジカル
 ボン酸のエステルとジオールとでエステル交換
 反応を行った後に加熱してなる重縮合反応によ
 り得られる。

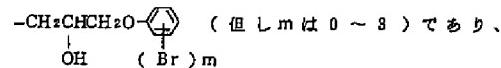
具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート-テレフタレート、ポリブチレンテレフタレート-イソフタレートなどが挙げられ、1種又は2種以上用いることができる。特にポリブチレンテレフタレートが好みしい。又、分子量にも特に制限はないが粘度平均分子量20,000～40,000のものが好ましい。

本発明で用いられる高分子量ハロゲン化合物（C）とは、次式で表わされる化合物である。



平均重合度 n は 4 ~ 30 であり、4 未満では最終成物の耐衝撃性、耐熱性ならびに熱安定性が劣り、又 30 を超すと加工性が劣る。耐衝撃性、耐熱性、熱安定性および加工性のバランス面より平均重合度 6 ~ 25、特に 10 ~ 25 が好ましい。

R 及び R' は水素、メチル基、エポキシプロピル基、フェニル基、ハロゲン化フェニル基をなす。



R 及び R' のいずれもがハロゲン化フェニル基、特にトリブロモフェニルであることが最終組成物の熱安定性および難燃性の面より好ましい。

臭素含有量は4.5重量%以上であり、それ未満では最終組成物の難燃性に劣る。特に好ましくは5.0重量%以上である。

さらに、エポキシ当量は10000グラム／モル以上であり、それ未満では最終組成物の熱安定性に劣る。特に20000グラム／モル以上100000未満が好ましい。

なお、高分子量ハロゲン化合物（C）の軟化点には特に制限はないが、最終組成物の耐衝撃性および耐熱性の面より180～210℃のものが特に好ましい。

高分子量ハロゲン化合物（C）の製造としては次のような方法が挙げられる。

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂と臭素化フェノール（特に好ましくはトリブロモフェノール）とを水酸化リチウム等の塩基性触媒の存在下、加熱反応させる。この反応により該エポキシ樹脂の末端エポキシ基の多くが臭素化フェノールとなり、一部エポキシ基として残存した高分子量ハロゲン化合物となる。

本発明において用いることのできるアンチモン化合物（D）としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられ、一種又は二種

備混合した後に残る成分を混合することができる。又、バンパリーミキサー、ロール、押出機等の公知の方法を採用することができる。

なお、混合時に、必要に応じて帶電防止剤、滑剤、染顔料、可塑剤、離型剤、充填剤等を配合することができる。

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。部数および%は重量基準で示す。

参考例-1 (ABS樹脂-1)

ポリブタジエン50部、ステレン³5部およびアクリロニトリル15部を公知の乳化グラフト重合してなるグラフト重合体とステレン75部およびアクリロニトリル25部を公知の懸滴重合してなる共重合体とからなるゴム分20%のゴム強化ステレン系樹脂（ABS樹脂-1）を得た。

参考例-2 (ABS樹脂-2)

ABS樹脂-1に用いられたグラフト重合体とα-メチルステレン75部およびアクリロニトリル25部を公知の乳化重合してなる共重合

以上用いることができる。

アンチモン化合物（D）を上述の高分子量ハロゲン化合物（C）と併用することができ、アンチモン化合物-公知の難燃剤（TBA、DBDE又は臭素化ポリカーボネートオリゴマー）併用系に比べプレートアウトが少なく、耐光性も良好である。

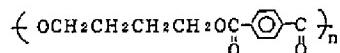
本発明の難燃性樹脂組成物は、上述のゴム強化ステレン系樹脂（A）80～10重量%、飽和ポリエステル樹脂（B）10～85重量%、高分子量ハロゲン化合物（C）5～35重量%およびアンチモン化合物（D）0～10重量%からなる。この範囲外では目的とする性能を有する組成物を得ることができない。耐衝撃性、耐熱性、加工性、熱安定性、難燃性、耐光性等の面より（A）7.5～1.2重量%、（B）2.0～8.0重量%、（C）8～2.5重量%、（D）0～5重量%が好ましい。

上述の各成分の混合順序ならびに混合方法に何ら制限はなく一括混合をはじめ特定成分を予

体とからなるゴム分15%のゴム強化ステレン系樹脂（ABS樹脂-2）を得た。

参考例-3 (PBT)

下記一般式で示される粘度平均分子量80,000のポリブタレンテレフタレート。



参考例-4～12

臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂とトリブロモフェノールとを水酸化リチウムの存在下、200℃で反応させた。かかる合成条件を変更することにより、平均重合度、臭素含有量又はエポキシ当量の相異なる高分子量ハロゲン化合物8種（C-1～4、X-1～4）を得た。

参考例-13

アンチモン化合物として市販の三酸化アンチモン（Sb₂O₃）を用いた。

実施例および比較例

上述の参考例で得られたゴム強化ステレン系樹脂（ABS樹脂）、飽和ポリエステル樹脂、

高分子量ハロゲン化合物（又は公知の難燃剤）
およびアンチモン化合物を表-1～3に示され
る配合比率にて混練し、各種組成物を得た。
得られた組成物の特性を表-1～3に示す。

	実施例	実験例	実施例	比較例	比較例	比較例
	1	2	3	1	2	3
一組成-(%)						
(A) ABS-1	.50	.50	.50	.50	.50	.50
(B) PBT	30	30	30	30	30	30
(C) 高分子量ハロゲン化合物 -種類-	1.6 C-1	1.6 C-2	1.6 C-3	1.6 X-1	1.6 X-2	1.6 X-3
-構造-						
(①) 平均重合度	5	1.5	30	2	5	30
(②) 異素含有量	54	53	53	57	54	53
(③) エボキシ当量	30000	90000	90000	110000	80000	90000
(④) 软化点	154	183	205	100	160	210
山Sb10#	4	4	4	4	4	4
-特性-						
○ノッチ付アソット 1/4インチ、 $2\frac{3}{4}$ ℃、 $F_p \cdot cm/cm^2$	1.2	1.3	1.3	1.0	7	8
○加熱变形温度 1/4インチ、254psi、℃	82	86	87	78	84	88
○流动性 240℃、10kg/cm ² 、9/10分	2.0	1.7	1.3	3.0	1.9	1.2
○燃焼性 UL-94、1/8インチ	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
○熱安定性※	○	○	○	×	×	×
○耐光性※	4	3	3	5	4	2

※ 射出成形機中で240℃、30分間加熱させた後、試験片を形成し、未熟留品との色調を比較
光沢を比較。 ○：変化なし、 ×：変化アリ
※※サンシャインウエザーメーターで100時間曝露した後、剥色し、未熟留品との色差を求め
る。

表-8

	実施例 6	比較例 8	実施例 7	
-組成-(%)				
(A) ABS-2	50	50	35	
(B) PBT	30	30	45	
(C) 高分子量ハロゲン化合物	16	16	15	
-構造-	C-2	X-2	C-4	
① 平均重合度	1.5	5	2.0	
② 真素含有量	5.3	5.4	5.4	
③ エボキシ当量	90000	80000	60000	
④ 硬化点	183	160	195	
(D) Sb ₂ O ₃	4	4	5	
-特性-				
○ノッチ付アイソント	1.8	1.4	1.5	
1/4インチ、2 ³ ℃、K _{sp} ・cm/cm ³				
○加熱変形温度	97	94	93	
1/4インチ、264psi、℃				
○流動性	240℃、1.0psi/cm ² 、9/10分			
240℃、1.0psi/cm ² 、9/10分	8	1.0	7	
○燃焼性	UL-94、1/8インチ	V-0	V-0	
UL-94、1/8インチ	V-0	V-0	V-0	
○燃安定性	○	×	○	
○耐光性	4	5	3	

	実施例 6	比較例 8	実施例 7	実施例 5	実施例 4	実施例 6	実施例 5	実施例 4	実施例 3
-組成-(%)									
(A) ABS-1									
(B) PBT									
(C) 高分子量ハロゲン化合物									
-構造-									
① 平均重合度									
② 真素含有量									
③ エボキシ当量									
④ 硬化点									
(D) Sb ₂ O ₃									
-特性-									
○ノッチ付アイソント									
1/4インチ、2 ³ ℃、K _{sp} ・cm/cm ³									
○加熱変形温度									
1/4インチ、264psi、℃									
○流動性									
240℃、1.0psi/cm ² 、9/10分									
○燃焼性									
UL-94、1/8インチ									
○燃安定性									
○耐光性									

※1 デカブロモジフェニルエーテル
※2 デカブロモビスフェノールA

(発明の効果)

本発明は、従来公知の難燃性樹脂組成物に比べ、熱安定性はもとより耐熱性、耐衝撃性、加工性ならびに耐光性に優れた組成物を提供するものである。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社